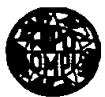


BEST AVAILABLE COPY



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 15/08, 7/14		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/20908 (43) Date de publication internationale: 11 juillet 1996 (11.07.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01739	(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).		
(22) Date de dépôt international: 27 décembre 1995 (27.12.95)			
(30) Données relatives à la priorité: 94/15897 29 décembre 1994 (29.12.94) FR	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>		
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 4, avenue du Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): MIKITENKO, Paul [FR/FR]; 25, résidence Orée-de-Mariy, F-78590 Noisy-le-Roy (FR). MacPHERSON, Stuart, R. [US/US]; 140 Highland Avenue, Piedmont, CA 94611 (US).			
(74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institut Français du Pétrole, 4, avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cédex (FR).			
(54) Title: PARAXYLENE SEPARATION PROCESS COMPRISING AT LEAST TWO HIGH TEMPERATURE CRYSTALLIZATION STAGES			
(54) Titre: PROCEDE DE SEPARATION DE PARAXYLENE COMPORTANT AU MOINS DEUX ETAGES DE CRISTALLISATION A HAUTE TEMPERATURE			
(57) Abstract			
Process for producing very pure paraxylene from a charge containing a mixture of aromatic hydrocarbons having from 7 to 9 carbon atoms, wherein is circulated at least a portion of the charge in a zone adapted to enrich a first fraction with paraxylene and at least a portion of said first fraction is purified by at least one temperature crystallization in at least one crystallization zone, the process being characterized in that the first paraxylene-enriched fraction is crystallized in a crystallization zone comprising at least two high temperature crystallization stages (50, 70), and preferably between + 10 and - 25 °C. The paraxylene enriching zone may be a very low temperature crystallization, a selective adsorption or a toluen dismutation zone.			
(57) Abrégé			
Procédé de production de paraxylène de très haute pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques de 7 à 9 atomes de carbone dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone adaptée à enrichir une première fraction en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que l'on cristallise ladite première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de cristallisation comprenant au moins deux étages (50, 70) de cristallisation à haute température, et avantageusement entre + 10 et - 25 °C. La zone d'enrichissement en paraxylène peut être une cristallisation à très basse température, une adsorption sélective ou une zone de dismutation du toluène.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Liberia	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lithuanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettone	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

PROCÉDÉ DE SÉPARATION DE PARAXYLÈNE COMPORTANT AU MOINS DEUX ÉTAGES DE CRISTALLISATION À HAUTE TEMPÉRATURE

- 5 L'invention concerne un procédé de séparation et de préparation de paraxylène à partir d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques comportant des isomères du xylène.

Les isomères du xylène sont l'orthoxylène, le métaxylène, le paraxylène et l'éthylbenzène. L'application principale de l'invention est l'obtention de paraxylène à 10 un degré de pureté suffisant pour la synthèse par exemple de l'acide téréphthalique, utilisé dans la préparation de fibres synthétiques et notamment du polyester.

La demanderesse a décrit dans un brevet FR 2 681 066 (US 5 284 992) incorporé comme référence, un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu 15 dans une charge d'hydrocarbures comprenant essentiellement des hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone.

Ce procédé comprend la combinaison d'une étape d'enrichissement qui est une adsorption sélective sur un adsorbant en lit mobile simulé d'une charge contenant 20 essentiellement les isomères du xylène qui permet d'enrichir substantiellement en paraxylène un premier effluent d'adsorption, et d'une purification qui est une cristallisation dans au moins une unité de cristallisation fonctionnant à haute température de l'effluent enrichi en paraxylène de façon à obtenir du paraxylène à très haute pureté, la liqueur mère étant recyclée à l'étape d'adsorption.

25 Cette cristallisation à haute température correspond à la seconde étape de cristallisation des procédés conventionnels de cristallisation (Chevron, Arco) qui comprennent en général une première cristallisation à basse température (-40 à -70°C) et une seconde cristallisation pour purifier à haute température (0 à -20°C 30 par exemple) des cristaux obtenus préalablement refondus.

Par ailleurs, une seconde fraction appauvrie en paraxylène et donc enrichie en ortho et en méta-xylène ainsi qu'en éthylbenzène, délivrée par l'unité d'adsorption sélective, est envoyée dans une unité d'isomérisation pour augmenter sa concentration 35 en paraxylène à une valeur proche de l'équilibre et sensiblement voisine ou supérieure à la composition de la charge initiale d'hydrocarbures et l'isomérate obtenu peut alors être recyclé à l'adsorption.

Dans l'enchaînement adsorption, cristallisation et isomérisation décrit, divers types d'impuretés peuvent apparaître dans les différents effluents et entraîner des perturbations dans la marche des unités qui nuisent au rendement obtenu et à la pureté du paraxylène récupéré.

5

Tout d'abord, lors de l'isomérisation de la fraction appauvrie en paraxylène, des hydrocarbures oléfiniques peuvent être produits en quantité variable suivant les valeurs des pressions partielles d'hydrogène introduit. La formation subséquente de polymères et leur passage dans l'unité d'adsorption peuvent entraîner de sérieux problèmes de circulation à travers l'adsorbant, voire sa désactivation.

De plus, des hydrocarbures paraffiniques et naphténiques à 8 et 9 atomes de carbone dont la volatilité est comprise entre celle du toluène, solvant de désorption par exemple, et celle des xylènes, sont des produits intermédiaires de la conversion de 10 l'éthylbenzène en xylènes lors de l'isomérisation et leur accumulation peut s'avérer préjudiciable.

Par ailleurs, des hydrocarbures aromatiques à 9 atomes de carbone, présents en faible proportion et mal séparés dans des colonnes de distillation peuvent être nuisibles au 20 procédé, tout comme des aldéhydes et des cétones plus lourds que la charge initiale, qui se forment lorsque de l'oxygène se trouve accidentellement dissout.

Enfin, un autre problème est lié à la présence de méthanol. Cet alcool est parfois rajouté en faible proportion dans les mélanges de xylènes à cristalliser pour éviter la 25 cocrystallisation d'eau et de paraxylène.

En effet, les mélanges de C₈ aromatiques secs sont relativement hygroscopiques et lors du passage dans les centrifugeuses de la suspension de cristaux de paraxylène dans la liqueur mère, de l'eau contenue dans l'air ambiant peut être absorbée dans la liqueur 30 mère et cette eau peut éventuellement cristalliser en liaison avec la température de cette liqueur mère.

De plus, certains échangeurs peuvent présenter des fuites et de l'eau peut passer accidentellement dans le mélange à cristalliser.

Un objet de l'invention est d'améliorer la récupération du paraxylène produit et de minimiser le coût énergétique, notamment de l'étape de purification.

Un autre objet de l'invention est de remédier à ces inconvénients et de limiter
5 notamment la teneur de ces diverses impuretés dans la section adsorption pour chercher à l'optimiser, dans la mesure où l'adsorbant est très sensible aux impuretés de la charge de la zone d'adsorption.

La présente invention concerne un procédé de production de paraxylène de très haute
10 pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques de 7 à 9 atomes de carbone dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone d'enrichissement adaptée à enrichir une première fraction en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction dans une zone dite de purification par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une
15 zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que l'on cristallise ladite première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de purification comprenant au moins deux étages de cristallisation à haute température, et avantageusement entre +10 et -25°C.

20 Chaque étape de cristallisation peut comprendre un ou plusieurs cristallisateurs.

Par cristallisation à haute température du paraxylène, on entend une cristallisation d'une solution ou suspension de paraxylène déjà enrichie en paraxylène qui correspond à ce que la littérature appelle une étape de purification. Par exemple, le brevet
25 US 2 866 833 incorporé comme référence mentionne une étape de purification du paraxylène à -34°C.

Selon une première variante, la zone d'enrichissement de la première fraction à au moins 30% poids en paraxylène peut être au moins une zone de cristallisation à très
30 basse température, par exemple inférieur à -40°C, dite section de récupération (section recovery) dans laquelle on introduit une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone, comme celle décrite selon le brevet US 2 866 833 ou comme celles décrites selon le brevet US 5 329 061, incorporés comme références. Cette zone d'enrichissement délivre une suspension de
35 cristaux qui est séparée dans une zone de séparation et les cristaux récupérés sont fondus et constituent une partie au moins de ladite première fraction à purifier par la suite. De plus, une liqueur mère résultant de la séparation peut être isomérisée dans

une zone d'isomérisation et l'isomérat au moins en partie recyclé vers la zone d'enrichissement (section de récupération).

Selon une deuxième variante, la zone d'enrichissement en paraxylène peut être une 5 zone d'adsorption sélective de la charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone et délivrant la fraction enrichie en paraxylène.

Selon une troisième variante, la zone d'enrichissement en paraxylène peut être une zone de dismutation d'une charge consistant essentiellement en toluène et utilisant du 10 catalyseur sélectif par du coke ou du silicium selon les brevets US4.117.026, 4.097.543, 4.851.604, 5.173.461, 5.243.117 et 5.321.183 incorporés comme références. L'effluent de dismutation comprenant des xylènes, du benzène et du toluène qui n'a pas réagi, est avantageusement débarrassé par distillation du benzène et du toluène.

15

Il est avantageux de disposer en sortie de la zone d'enrichissement, c'est-à-dire par exemple de la zone d'adsorption sélective telle que décrite dans le brevet US 5 284 992 de la Demandante, d'un effluent contenant plus de 50% en poids de paraxylène et de préférence de 75 à 98%.

20

Une autre alternative de production de paraxylène peut concerner la combinaison d'une étape d'adsorption, d'une isomérisation et d'une cristallisation à un seul étage à haute température.

25

Suivant une variante de l'invention, le procédé comprend en combinaison une opération d'adsorption et une opération de cristallisation. Suivant cette variante, au moins une partie de la charge et/ou des produits résultant de la cristallisation, par exemple la liqueur mère, subit une opération de traitement à la terre. Au moins une partie de l'effluent résultant de l'opération de traitement à la terre est recyclée pour subir une 30 opération d'adsorption.

La présente invention s'applique également à un procédé comportant en combinaison en plus des opérations d'adsorption et de cristallisation une étape d'isomérisation. Dans ce cas au moins une partie de l'isomérat pourra être traitée à la terre.

35

La présente invention concerne par ailleurs un procédé de séparation et de récupération du paraxylène à partir d'une charge pouvant contenir du métaxylène, ce procédé comprenant en combinaison une opération d'adsorption et une opération de cristallisation. Selon ce procédé, une partie au moins de la liqueur mère issue de l'opération de cristallisation est purifiée par distillation avant d'être recyclée à l'opération d'adsorption.

L'invention concerne également un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures aromatiques en C₈, procédé dans lequel notamment :

- on met en contact dans au moins une zone d'adsorption, ladite charge contenant au moins du métaxylène, du paraxylène avec au moins un adsorbant en présence d'au moins un solvant de désorption approprié dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient une première fraction contenant du solvant, du métaxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxylène et une seconde fraction contenant du solvant du paraxylène substantiellement enrichi ;
- on distille la première fraction en vue de récupérer un mélange métaxylène et éventuellement éthylbenzène, et/ou orthoxylène ;
- on isomérise au moins en partie ledit mélange dans des conditions appropriées dans au moins une zone d'isomérisation et l'on récupère un isomérat que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ;
- on distille ladite deuxième fraction en vue d'obtenir du paraxylène substantiellement enrichi et on procède à une cristallisation du paraxylène substantiellement enrichi avec obtention d'une part d'une liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers l'étape d'adsorption et d'autre part des cristaux de paraxylène.

Suivant une autre variante de mise en œuvre du procédé selon l'invention, on peut faire circuler au moins une partie choisie parmi au moins en partie la charge, au moins en partie l'isomérat et au moins en partie la liqueur mère dans au moins une zone de traitement à la terre ou matériau équivalent et l'on récupère un premier

effluent que l'on introduit au moins en partie dans la zone d'adsorption pour produire les dites première et deuxième fractions soutirées de la zone d'adsorption.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de séparation et de récupération de 5 paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures aromatiques en C₈, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) on met en contact dans au moins une zone d'adsorption, ladite charge contenant du métaxylène, du paraxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de 10 l'orthoxylène avec un adsorbant en présence d'un solvant de désorption approprié dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient une première fraction contenant du solvant, du métaxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxylène et une seconde fraction contenant du solvant et du paraxylène substantiellement enrichi ;
- b) on distille la première fraction pour séparer le solvant d'une part et le mélange métaxylène et éventuellement éthylbenzène, et/ou orthoxylène d'autre part ;
- c) on isomérise ledit mélange dans des conditions appropriées dans une zone 20 d'isomérisation et l'on récupère un isomérat que l'on recycle au moins en partie vers l'étape a) ;
- d) on distille la deuxième fraction et l'on récupère le solvant d'une part et du paraxylène substantiellement enrichi ;
- e) on procède à une cristallisation du paraxylène de l'étape d) dans au moins une zone de cristallisation à haute température, comprise avantageusement entre + 10°C et - 25°C et l'on obtient par séparation d'une part une liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers l'étape a) et d'autre part des cristaux de paraxylène 30 imbibés de liqueur mère ;
- f) On lave les cristaux de paraxylène avec un solvant de lavage approprié dans au moins une zone de lavage et l'on récupère des cristaux de paraxylène à un très grand degré de pureté ;

Selon une autre variante de l'invention, on peut faire circuler au moins une partie choisie parmi la charge, l'isomérat et la liqueur mère dans au moins une zone de traitement à la terre et l'on récupère un premier effluent que l'on introduit dans la zone d'adsorption pour produire les dites première et deuxième fractions de 5 l'étape (a).

Une partie au moins de la charge d'hydrocarbures peut être prétraitée dans un réacteur de traitement à la terre. Il peut être avantageux que l'isomérat soit envoyé dans un réacteur de traitement à la terre avant d'être envoyé dans l'adsorption. Ces 10 réacteurs peuvent être indépendants ou ne former qu'un réacteur unique, éventuellement commun à celui qui traite la liqueur mère.

Ces traitements à la terre permettent d'éliminer au moins en partie les oléfines créées notamment dans l'étape d'isomérisation et une partie au moins des impuretés lourdes, 15 qui circulent dans la boucle adsorption, cristallisation et isomérisation.

Différentes variantes peuvent être envisagées :

La liqueur mère peut être avantageusement introduite au moins en partie dans une 20 colonne de distillation en aval de la zone d'isomérisation. Cette colonne traite aussi l'effluent de la zone d'isomérisation et délivre une fraction de tête contenant des composés légers (air, eau, méthanol, C₇⁻) et une autre fraction contenant un mélange distillé de liqueur mère et d'isomérat que l'on introduit ensuite dans la zone de traitement à la terre.

25 Une fraction de queue de distillation contenant des composés lourds peut aussi être soutirée de cette colonne de distillation, ce qui permet de diminuer la taille des installations aval.

30 Une partie de la liqueur mère peut aussi être mélangée à l'effluent quel qu'il soit, sortant de la zone de traitement à la terre, que ce soit l'effluent résultant de la circulation de l'isomérat, de la liqueur mère et de la charge, dans la zone de traitement à la terre ou l'effluent résultant de la circulation dans la zone de traitement à la terre, de ces derniers et de la fraction de distillation contenant ledit mélange distillé de 35 liqueur mère et d'isomérat, avant d'être introduits dans la zone d'adsorption sélective.

L'effluent résultant de ces dernières variantes peut être distillé dans au moins une colonne à distiller (colonne dite *rerun*) qui délivre une fraction de queue contenant des composés lourds et une fraction de tête qui est introduite dans la zone d'adsorption avec éventuellement une partie de la liqueur mère.

5

Les conditions d'adsorption ou d'élimination des composés indésirables sur la terre sont, en règle générale, les suivantes :

- Température : 100 à 300° C, de préférence 160 à 230° C
- 10 • Vitesse spatiale horaire : 1 à 8, de préférence 1 à 4
(Volume horaire de charge par volume de terre)
- Type de terre : aluminosilicates naturels activés, par exemple la terre référencée F54 chez ENGELHARD.
- Pression : 3 à 100 bar, de préférence 4 à 20 bar.

15

La colonne de distillation suivant l'isomérisation a en général les caractéristiques suivantes :

- Pression : 1 à 20 bar, de préférence 3 à 8 bar
- 20 • Température en fond : 150 à 280° C, de préférence 200 à 240° C
- Nombre de plateaux : 30 à 80, de préférence 50 à 70.

La colonne à distiller dite *rerun* située entre la zone de traitement à la terre et la zone d'adsorption sélective a habituellement les caractéristiques suivantes :

25

- Pression : 1 à 20 bar, de préférence 3 à 8 bar
- Température en fond : 160 à 290° C, de préférence 210 à 250° C
- Nombre de plateaux : 40 à 200, le plus souvent 50 à 90.

30

Selon une autre caractéristique de l'invention, on peut être amené à contenir la teneur en constituants de volatilité intermédiaire à un niveau tolérable. Dans ce cas, au moins une partie de la liqueur mère peut être purgée avant d'être introduite dans la zone de traitement à la terre.

35

Il peut aussi être avantageux de purger au moins en partie le solvant de désorption résultant des étapes (b) et (d) de distillation de la fraction appauvrie ou de la fraction

enrichie en paraxylène avant qu'il ne soit recyclé et de compenser la purge du solvant par un apport de solvant frais, soit dans la charge soit en amont de la zone d'adsorption.

Comme il a été indiqué, il est possible de recycler la liqueur mère de cristallisation en 5 des endroits différents de l'installation selon l'importance des teneurs en composés indésirables mais il peut être avantageux de combiner entre eux ces différents recyclages, par exemple, lorsqu'il s'agit de réutiliser des équipements existants pour la distillation de l'isoméral, le traitement à la terre ou la distillation dite de rerun et lorsque l'un de ces équipements est déjà opéré à son débit maximum.

10

On peut aussi combiner ces différents recyclages et ces purges lorsqu'on cherche à faire baisser la teneur en une impureté dans la boucle sans chercher à l'éliminer totalement.

15 L'étape de cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène provenant de la zone d'enrichissement est en général réalisée, comme il a été mentionné ci-dessus, à haute température par exemple entre + 10 et -30°C et de préférence + 10 et -25°C. La température est habituellement choisie en fonction de la concentration en paraxylène que l'on souhaite avoir dans la liqueur mère, et du coût économique de l'opération de 20 cristallisation.

On peut dans ces conditions réaliser une cristallisation du paraxylène en un seul étage lorsque le paraxylène recueilli par exemple en tant qu'extrait de l'unité d'adsorption a une pureté supérieure, par exemple, à 85%.

25

Mais il peut être avantageux, notamment pour des raisons économiques de réaliser une cristallisation en plusieurs étages, par exemple une première cristallisation à une température T₁ comprise entre +10 et -10°C, et une seconde cristallisation à une température T₂, inférieure à T₁, comprise entre 0 et -25°C.

30

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on effectue une cristallisation à un seul étage, du paraxylène de l'étape (d), on récupère une suspension de cristaux dans la liqueur mère, on sépare les cristaux de la liqueur mère dans une zone de séparation, on lave les cristaux obtenus avec le solvant de lavage, on récupère une liqueur de lavage, on recycle une partie au moins de la liqueur mère et une partie au 35

moins de la liqueur de lavage et on fond complètement les cristaux de paraxylène de façon à obtenir un courant liquide de paraxylène fondu.

- Selon un second mode de réalisation de l'invention mettant en oeuvre une première variante d'une cristallisation à deux étages de la fraction enrichie en paraxylène, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) dans une première zone de cristallisation à une température T_1 , on récupère une suspension de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone de séparation, on recycle une partie au moins de la première liqueur mère vers la zone d'adsorption ou de cristallisation à très basse température, on fond les premiers cristaux séparés et on les cristallise dans une deuxième zone de cristallisation à une température T_2 supérieure à T_1 , on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on lave les seconds cristaux avec le solvant de lavage approprié dans la seconde zone de séparation, on récupère une liqueur de lavage, on recycle au moins en partie la seconde liqueur mère et une partie au moins de la liqueur de lavage vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation et on fond complètement les seconds cristaux de paraxylène de façon à obtenir un courant liquide de paraxylène fondu.

Par exemple, la température T_1 de la première cristallisation peut être de -5 à -25°C alors que la température T_2 de la seconde cristallisation peut être de +10 à -5°C.

25

- Selon un autre mode de réalisation de l'invention, mettant en oeuvre une deuxième variante d'une cristallisation à deux étages, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) dans une première zone de cristallisation à une température T_1 , on récupère une suspension de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone de séparation, on lave éventuellement les premiers cristaux avec le solvant de lavage dans la première zone de séparation, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone de cristallisation à une température T_2 inférieure à la température T_1 , on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on lave les

seconds cristaux avec le solvant de lavage dans la seconde zone de séparation, on récupère une seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ou de cristallisation à très basse température, on mélange les premiers et les seconds cristaux de paraxylène, on les fond complètement et on récupère un
5 courant de paraxylène fondu.

Par exemple, la première cristallisation peut être réalisée à une température T1 comprise entre +10 et -10°C alors que la seconde T2, inférieure à T1, peut être réalisée entre 0 et -25°C.
10

Selon un autre mode de mise en oeuvre de l'invention comportant une cristallisation à plusieurs étages, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) et de cristaux partiellement fondu ou éventuellement fondu, recyclés provenant d'une seconde cristallisation ci-après, dans une première zone de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension de cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les cristaux de la première liqueur mère dans une première zone de séparation, on lave lesdits cristaux, on les fond et on récupère un courant de paraxylène fondu, on cristallise un partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone de cristallisation à une température T2 inférieure à la température T1, on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on récupère une seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ou de cristallisation à très basse température, on fond éventuellement les seconds cristaux et on recycle les cristaux
15 éventuellement fondu vers la première zone de cristallisation pour les recristalliser
20 avec le paraxylène de l'étape (d) à la température T1.
25

Une autre variante peut consister à fondre partiellement les seconds cristaux et à recycler la suspension obtenue vers la première zone de cristallisation pour la
30 recristalliser avec le paraxylène de l'étape (d) à la température T1.

Selon un autre mode de mise en oeuvre particulièrement avantageux, on effectue une première cristallisation du paraxylène de l'étape (d) dans une première zone de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone de séparation, on
35

cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone de cristallisation à une température T₂ inférieure à T₁, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone de séparation, on récupère la seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers la zone d'adsorption ou de cristallisation à très basse température, on récupère les premiers cristaux et les seconds cristaux et on les lave dans au moins une zone de séparation et de lavage à contre courant avec le solvant de lavage approprié, on récupère d'une part une liqueur de lavage qui est recyclée au moins en partie vers la première zone de cristallisation, on récupère d'autre part des cristaux de paraxylène, on les fond complètement dans une zone de fusion et on recueille un courant de paraxylène fondu.

L'invention concerne également un procédé de séparation et de récupération de paraxylène contenu dans une charge d'hydrocarbures comprenant des hydrocarbures aromatiques en C₈, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- 15 a) on met en contact dans au moins une zone d'adsorption (8), ladite charge (1) contenant du métaxylène, du paraxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxylène avec un adsorbant en présence d'un solvant de désorption approprié dans des conditions d'adsorption telles qu'on obtient une première fraction contenant du solvant, du métaxylène et éventuellement de l'éthylbenzène et/ou de l'orthoxylène et une seconde fraction contenant du solvant et essentiellement du paraxylène substantiellement enrichi ;
- 20 b) on distille (12) la première fraction pour séparer le solvant d'une part et le mélange métaxylène et éventuellement éthylbenzène, et/ou orthoxylène d'autre part ;
- 25 c) on isomérisé ledit mélange dans des conditions appropriées dans une zone d'isomérisation (21) et l'on récupère un isomérat (2) que l'on recycle au moins en partie vers l'étape a) ;
- 30 d) on distille (16) la deuxième fraction et l'on récupère le solvant d'une part et du paraxylène substantiellement enrichi ;
- 35 e) on procède à une cristallisation du paraxylène de l'étape d) dans au moins une zone de cristallisation (5a, 5b) à haute température, comprise avantageusement entre

+ 10°C et - 25°C et l'on obtient par séparation d'une part une liqueur mère que l'on recycle (3) au moins en partie vers l'étape a) et d'autre part des cristaux de paraxylène imbibés de liqueur mère ;

5 f) On lave les cristaux de paraxylène avec un solvant de lavage approprié dans au moins une zone de lavage et l'on récupère des cristaux de paraxylène à un très grand degré de pureté ;

le procédé étant caractérisé en ce qu'au moins une partie de la liqueur mère (3) (33)
10 est introduite dans une colonne de distillation, on obtient une fraction contenant de la liqueur mère purifiée, fraction qui est envoyée ensuite dans la zone (8) d'adsorption.

Bien entendu on ne sortira pas du cadre de la présente invention en utilisant un autre solvant de désorption que le toluène tel notamment le paradiéthylbenzène (PDEB), ce
15 solvant étant plus lourd que les xyliènes, sera récupéré en fond de certaines colonnes alors que le toluène l'était en tête.

L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes illustrant de manière non limitative plusieurs modes de mise en oeuvre de l'invention, parmi lesquelles :

- 20
- la figure 1 représente de manière schématique le procédé et les diverses possibilités de recyclage de l'isomérat et de la liqueur mère de cristallisation vers l'adsorption via un traitement à la terre.
 - les figures 2 et 3 illustrent une purification du paraxylène par cristallisation à un seul étage.
 - les figures 4 et 5 montrent une purification du paraxylène par cristallisation à double étage, le premier étant plus froid que le second.
 - les figures 6 à 10 représentent une purification du paraxylène par cristallisation à double étage, le premier étant plus chaud que le second.
- 25

30 Les conditions opératoires et l'adsorption en lit mobile simulé (contre courant par exemple) sont choisies de façon que la première fraction contenant le métaxylène, l'orthoxylène et l'éthylibenzène soit un raffinat et la deuxième fraction contenant essentiellement le paraxylène soit un extrait. Ces conditions sont décrites dans le
35 brevet US 5 284 992.

On véhicule par une ligne 1 une charge comprenant environ 20% d'éthylbenzène, 18% de paraxylène, 45% de métaxylène et 17% d'orthoxylique. On y joint par une ligne 2 un effluent recyclé dont la teneur en éthylbenzène est sensiblement plus faible, typiquement 8 à 13% et qui contient des impuretés. Par des lignes 3 et 30, on

5 introduit un autre effluent recyclé dont la teneur en paraxylène est plus forte, typiquement 25 à 45%. Une ligne 4 récupère la charge et ces deux effluents, elle véhicule un mélange de composition approximative, paraxylène 20 à 22,5, éthylbenzène 9 à 14%, orthoxylique 20 à 22,5%, métaxylène 45 à 50% qui est introduit dans une zone d'adsorption 8 en contre-courant simulé comprenant une ou

10 plusieurs colonnes 6 et/ou 7 remplies d'un adsorbant zéolitique, chacune des colonnes étant divisée en un nombre limité de lits, le nombre des lits de chaque colonne pouvant être compris entre 4 et 20, la productivité exprimée par rapport au paraxylène produit étant d'environ 0,07 m³ par m³ de tamis et par heure exprimée aux conditions ambiantes. On désorbe par du toluène, à raison d'environ 1,45 m³ de

15 toluène par m³ de charge, la température opératoire étant à peu près 160°C. On soutire de cette unité par une ligne 10 un raffinat appauvri en paraxylène contenant essentiellement du toluène, du métaxylène, de l'éthylbenzène et de l'orthoxylique et par une ligne 9 un extrait de composition enrichie en paraxylène contenant essentiellement du toluène et du paraxylène, l'impureté majeure étant l'éthylbenzène.

20 Le raffinat est introduit dans une colonne à distiller 12 (température de tête 125°C, température de fond 160°C par exemple). On soutire en tête par une ligne 14 du toluène (environ 30 % de la quantité introduite dans l'adsorption par exemple) contenant par exemple, moins de 2 % de composés C₈ aromatiques et l'on soutire en fond de cette colonne par une ligne 15 un liquide (raffinat débarrassé du solvant)

25 riche en éthylbenzène, en métaxylène et en orthoxylique et appauvri en paraxylène (moins de 3 % par exemple) que l'on envoie dans une unité d'isomérisation 21. Ce raffinat est mis en contact avec de l'hydrogène introduit par une ligne 20 et avec un catalyseur à base de mordénite et de platine sur alumine à environ 380°C. Une ligne 22 conduit l'isomérat de la sortie du réacteur vers un ballon de séparation des

30 constituants gazeux (non représenté sur la figure), puis vers une colonne à distiller 23 (température de tête 90°C, température de fond 160°C par exemple). On soutire en tête par une ligne 24 des hydrocarbures de C₁ à C₅, de l'hexane, du cyclohexane, du benzène et du toluène et en fond de cette colonne par une ligne 2, un effluent contenant 8 à 13% d'éthylbenzène, 21 à 24% de paraxylène, 21 à 24% d'orthoxylique, de 45 à

35 50% de métaxylène et des impuretés, qui est recyclé vers la zone d'adsorption 8.

- La ligne 9 introduit l'extrait dans une colonne à distiller 16 d'où l'on soutire en tête du toluène à moins de 2 % de composés C₈ aromatiques (environ 70 % de la quantité introduite dans l'adsorption par exemple) qui est recyclé par des lignes 17 et 11 vers l'alimentation en solvant de désorption de l'unité d'adsorption. En fond de colonne 16 à
- 5 environ 160°C on soutire un courant enrichi en paraxylène (à environ 90% de paraxylène) au moyen d'une ligne 19 qui le conduit dans une unité de cristallisation 5a à un étage par exemple fonctionnant à environ -10°C. Dans cette unité 5a, 5b on produit des cristaux de paraxylène qui sont en suspension dans une liqueur mère. Les cristaux sont séparés dans au moins une centrifugeuse 5b par exemple et lavés dans la
- 10 centrifugeuse. On recueille d'une part une liqueur mère appauvrie en paraxylène (environ 54 %) qui est recyclée par la ligne 3 vers la zone d'adsorption 8 via des zones de traitement à la terre et de distillation discutées plus loin et d'autre part des cristaux de paraxylène, que l'on fond. Le solvant de lavage, le toluène par exemple est amené par une ligne 18 et peut provenir comme représenté sur la figure, de l'unité de
- 15 distillation du raffinat 12 et/ou encore de l'unité de distillation de l'extrait 16. On récupère de l'unité 5b, et après une distillation des cristaux fondus non représentée, du paraxylène liquide de pureté par exemple égale à 99,75% par une ligne 25 et du toluène que l'on recycle (ligne non représentée).
- 20 La figure 2 illustre plus précisément les étapes de cristallisation et de traitement aval des cristaux de paraxylène avec un lavage au toluène. Selon cette figure, l'unité de cristallisation 50 à un seul étage reçoit la charge de cristallisation, (l'extrait distillé), par la ligne 19. On récupère par une ligne 51 des cristaux en suspension dans une liqueur mère qui sont séparés au moins en partie dans au moins une centrifugeuse 52. Une liqueur mère contenant par exemple 54 % de paraxylène est soutirée et recyclée au moins en partie vers la zone d'adsorption 8 par les lignes 53 et 3, une autre partie pouvant être recyclée vers la zone de cristallisation 50 par une ligne 53a. Une partie des cristaux en suspension dans la liqueur mère peut aussi être recyclée dans la zone de cristallisation par une ligne 51a.
- 25
- 30
- On introduit ensuite, comme solvant de lavage, dans la centrifugeuse 52, du toluène recyclé provenant d'une colonne de distillation 60 amené par une ligne 56 et du toluène apporté par une ligne 57 de solvant frais provenant de la ligne 18. Une liqueur de lavage est recueillie séparément par une ligne 54 raccordée à la centrifugeuse 52,
- 35 et elle est recyclée au moins en partie dans l'unité de distillation du raffinat 12.

Les cristaux lavés de paraxylène sont soutirés par une ligne 55, fondus complètement dans une zone de fusion 58 et introduits dans la colonne de distillation 60 par une ligne 59. On récupère en fond de colonne du paraxylène liquide de très haute pureté et en tête de colonne, du toluène qui est recyclé en partie au moins dans la centrifugeuse 52. On a 5 utilisé au moins une centrifugeuse pour séparer les cristaux et la liqueur mère. On aurait pu utiliser aussi au moins un filtre rotatif à la place de la centrifugeuse.

Selon une variante non illustrée, la centrifugeuse peut être remplacée par au moins une colonne de séparation et de lavage à contre-courant, décrite dans les brevets 10 US 4 475 355, US 4 481 169 incorporés comme références, la colonne NIRO par exemple. Dans ce cas, la liqueur mère et la liqueur de lavage sont une seule et même liqueur qui est éventuellement distillée avant d'être recyclée, en partie au moins, vers la zone d'adsorption, via les zones de traitement à la terre et de distillation, et en partie éventuellement dans la zone de cristallisation.

15 Selon une autre variante illustrée par la figure 3, on peut utiliser un autre solvant de lavage tel que le paraxylène fondu provenant de la zone de fusion 58. Dans ce cas de figure comportant les mêmes références pour les mêmes organes que ceux de la figure 1, une partie au moins du paraxylène fondu est introduite à contre-courant de 20 la suspension 51, par une ligne 59b dans une colonne à contre-courant 80, type colonne NIRO par exemple et est utilisée pour laver dans la colonne les cristaux de paraxylène. Une partie au moins du paraxylène fondu introduit dans la colonne y cristallise.

25 Les cristaux récupérés de la colonne par la ligne 55 sont ensuite fondus dans la zone de fusion 58 et le paraxylène liquide de très haute pureté est récupéré par la ligne 59.

La liqueur de lavage et la liqueur mère sont récupérées en même temps par la ligne 53 et sont recyclées vers la zone d'adsorption 8, une partie pouvant être recyclée vers la 30 zone de cristallisation 50.

Si l'on utilisait un solvant de lavage, par exemple le pentane, autre que le solvant de désorption (toluène) et le paraxylène fondu, on reproduirait le procédé décrit selon la figure 2, sauf que la liqueur de lavage provenant de la centrifugeuse 52 devrait être 35 débarrassée du solvant par une distillation subséquente (non représentée sur la

figure) avant d'être recyclée à l'adsorption ou à la cristallisation. Le solvant distillé est alors recyclé dans la centrifugeuse.

On pourrait également reproduire le procédé selon la figure 3 avec une colonne de lavage et à contre courant et un solvant de lavage autre que le paraxylène fondu et que le solvant de désorption. Dans ce cas, après la fusion complète des cristaux, on distille un courant de paraxylène fondu contenant du solvant de lavage, on récupère, en tête du solvant que l'on recycle au moins en partie dans la colonne de lavage et en fond, du paraxylène de très haute pureté. La liqueur mère comprenant la liqueur de lavage est soutirée de la colonne de lavage, distillée et recyclée en partie au moins vers la zone d'adsorption sélective et éventuellement en partie vers la zone de cristallisation.

Les figures 4 et 5 illustrent une cristallisation à deux étages, la température du second étage de cristallisation étant plus élevée que celle du premier étage. Selon la 15 figure 4, la première unité de cristallisation 50, à -20°C par exemple, reçoit la charge de cristallisation, (l'extrait distillé de l'adsorption), par la ligne 19. Sa pureté est d'environ 80%. On récupère par une ligne 51 des cristaux en suspension dans une liqueur mère qui sont séparés dans une première centrifugeuse 52. Une première liqueur mère contenant par exemple 40% de paraxylène est soutirée et recyclée au 20 moins en partie vers la zone d'adsorption 8 par les lignes 53 et 3 via les zones de traitement à la terre et de distillation, l'autre partie pouvant être recyclée vers la première cristallisation.

Les cristaux récupérés par une ligne 55 sont fondus dans une zone de fusion 58 et 25 introduits par une ligne 59 dans une seconde unité 70 de cristallisation opérant par exemple à 0°C. On récupère une suspension de seconds cristaux par une ligne 71 que l'on introduit dans au moins une seconde centrifugeuse 72 ou un filtre rotatif.

On récupère une seconde liqueur mère par une ligne 73, que l'on recycle au moins en 30 partie vers la première unité de cristallisation 50 et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation. On lave les cristaux séparés avec le solvant de désorption (toluène par exemple) utilisé comme solvant de lavage, que l'on introduit dans la centrifugeuse par une ligne 56 et un appoint 57 provenant de la ligne 17 notamment et on soutire une liqueur de lavage 74 que l'on recycle au moins en partie 35 vers la première unité de cristallisation 50 et/ou vers la seconde unité de

cristallisation 70 après l'avoir éventuellement distillée. On aurait pu aussi la recycler vers l'unité de distillation du raffinat (étape b).

- On récupère , par ailleurs, à partir d'une ligne 75 reliée à la centrifugeuse 72 les 5 seconds cristaux que l'on fond complètement dans une zone de fusion 76 et on recueille par la ligne 77 du paraxylène fondu que l'on distille dans la colonne de distillation 60. Le toluène récupéré en tête est recyclé par la ligne 56 tandis que le paraxylène de très haute pureté est soutiré en fond de colonne par la ligne 61.
- 10 La centrifugeuse 72 aurait pu être remplacée par une colonne de lavage à contre courant. Dans ce cas, la seconde liqueur mère contenant du toluène de lavage peut être distillée comme c'est le cas avec un seul étage avant d'être recyclée, et le toluène de lavage renvoyé vers la colonne de lavage.
- 15 La figure 5, illustre l'utilisation d'une colonne à contre-courant type colonne NIRO comme seconde zone de séparation et de lavage des seconds cristaux à la place de la centrifugeuse 72 de la figure 4 ou d'un filtre rotatif, et qui utilise comme solvant de lavage, non pas du toluène mais une partie du courant de paraxylène fondu. Selon cette figure 5, comprenant les mêmes organes que ceux de la figure 4, on récupère les 20 seconds cristaux en suspension dans la seconde liqueur mère par une ligne 71 en provenance de la seconde unité de cristallisation et on l'introduit dans la colonne NIRO 80 qui est alimentée en solvant de lavage par une partie du paraxylène fondu recueilli par une ligne 77a. On recueille par une ligne 75 des cristaux de paraxylène de très haute pureté que l'on fond dans la zone de fusion 76 et on récupère un courant de 25 paraxylène fondu par la ligne 77. La seconde liqueur mère à 70 % par exemple de paraxylène et la liqueur de lavage sont récupérées en même temps et sont recyclées au moins en partie vers la première unité de cristallisation 50 par une ligne 73 et éventuellement en partie vers la seconde unité de cristallisation.
- 30 Selon une autre variante non illustrée par les figures, le solvant de lavage peut être un solvant autre que le courant de paraxylène fondu et le solvant de désorption, par exemple du pentane. Dans ce cas, on distille le courant de paraxylène fondu, de façon à récupérer en tête du solvant de lavage que l'on recycle au moins en partie dans la seconde zone de séparation et en fond, du paraxylène de très haute pureté, on distille la 35 liqueur mère comprenant la liqueur de lavage avant de la recycler vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de

cristallisation si la seconde zone de séparation est une colonne de lavage à contre courant (colonne NIRO par exemple).

- En revanche, si la seconde zone de séparation est une centrifugeuse ou un filtre rotatif,
- 5 on recycle la liqueur mère vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation et on distille la liqueur de lavage avant de la recycler vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation.
- 10 Un recyclage des premiers cristaux en suspension 51a et des seconds cristaux en suspension 71a peut être envisagé, respectivement dans la première et dans la seconde zone de cristallisation.

Les figures 6 et 7 illustrent une cristallisation du paraxylène à deux étages, la 15 température du second étage de cristallisation de la liqueur mère étant plus basse que celle du premier étage.

- Selon la figure 6, la charge de cristallisation (l'extrait distillé de l'adsorption) est introduite par la ligne 19 dans la première unité de cristallisation 70 qui fonctionne 20 vers 0°C. On récupère par une ligne 81 des premiers cristaux en suspension dans une première liqueur mère, qui sont séparés dans au moins une première centrifugeuse 82, lavés par du toluène amené par une ligne 97 et récupérés par une ligne 84. La première liqueur mère contenant par exemple 70 % de paraxylène est introduite au moins en partie, par une ligne 83 dans la seconde unité de cristallisation 50 opérant à 25 -10° C. Une autre partie, peut être recyclée dans la première unité de cristallisation par une ligne 83a. On récupère par une ligne 85 des seconds cristaux en suspension dans une seconde liqueur mère, et on les sépare dans au moins une seconde centrifugeuse 86. On les recueille par une ligne 88 après les avoir lavés par du toluène que l'on a introduit par une ligne 98 dans la seconde centrifugeuse . La seconde 30 liqueur mère recueillie par la ligne 87 contient une fraction du toluène de lavage ; elle est recyclée au moins en partie vers la zone d'adsorption 8 via les zones de traitement à la terre et de distillation et éventuellement en partie par une ligne 87a vers la seconde unité de cristallisation.
- 35 Les premiers et seconds cristaux de paraxylène sont mélangés et introduits dans une zone de fusion 89. Une ligne 90 collecte le courant de paraxylène fondu que l'on

introduit dans une colonne de distillation 91 qui délivre, en fond, le paraxylène de très haute pureté et, en tête, du toluène que l'on recycle par une ligne 92 et que l'on mélange à un appoint de toluène apporté par une ligne 95 ou la ligne 18. Le mélange de toluène obtenu est introduit au moins en partie dans chacune des centrifugeuses 82 et 5 86, comme solvant de lavage.

La figure 7 reprend les mêmes organes et les mêmes références que la figure 6, sauf que pour l'étape de lavage des cristaux, on utilise comme solvant de lavage, du paraxylène fondu très pur récupéré à partir de la ligne 90. En effet, une partie au 10 moins du paraxylène fondu très pur est prélevé par une ligne 91 et introduit dans la première centrifugeuse 82 et dans la seconde centrifugeuse 86 pour laver respectivement les premiers et seconds cristaux. La première liqueur mère et une première liqueur de lavage sont envoyées par la ligne 83 dans la seconde unité de cristallisation 50 tandis que la seconde liqueur mère et la seconde liqueur de lavage 15 sont collectées par la ligne 87 pour être recyclées au moins en partie vers la zone d'adsorption 8.

On a décrit dans cette figure l'utilisation de centrifugeuses 82 et 86 pour séparer les cristaux des liqueurs mère et les laver mais on pourrait aussi bien les remplacer par 20 des colonnes à contre courant, type colonne NIRO. Dans ce cas, les solutions respectives recueillies rassembleraient la liqueur mère et la liqueur de lavage provenant de chaque colonne.

La figure 8, illustre une autre variante du procédé à plusieurs étages de 25 cristallisation, dans laquelle le paraxylène fondu de très haute pureté est recueilli à la sortie de la zone de cristallisation à haute température.

La charge de cristallisation (l'extrait distillé de l'adsorption) est introduite par la ligne 19 dans la première unité de cristallisation 70 qui fonctionne vers 0°C. On 30 récupère par une ligne 81 des cristaux en suspension dans une première liqueur mère qui sont séparés par exemple sur une colonne NIRO 80, les cristaux récupérés par une ligne 84 étant fondus dans une zone de fusion 100. On recueille un courant de paraxylène fondu de très haute pureté par une ligne 101 que l'on prélève en partie grâce à la ligne 102 pour laver les cristaux dans la colonne NIRO. La première liqueur 35 mère qui est soutirée de la colonne NIRO par la ligne 83 est introduite au moins en partie dans une seconde unité de cristallisation 50 opérant à une température de

-15°C par exemple. Une autre partie de cette première liqueur mère peut être recyclée par une ligne 83a et mélangée à la charge de la première unité de cristallisation.

- 5 De la seconde unité de cristallisation 50, on recueille par un ligne 85 une suspension de seconds cristaux dans une seconde liqueur mère que l'on sépare dans au moins une centrifugeuse 86 ou un filtre rotatif. On récupère par une ligne 87 une seconde liqueur mère que l'on recycle au moins en partie vers l'unité 8 d'adsorption via les zones de traitement à la terre et de distillation, une partie pouvant être recyclée aussi
- 10 vers la seconde unité de cristallisation 50 par un ligne 105 raccordée à la ligne 87.

Les seconds cristaux, une fois séparés, sont recueillis par une ligne 88 et fondus éventuellement dans une zone de fusion 103. Le paraxylène fondu est recyclé par une ligne 104 et mélangé à la charge de la première unité de cristallisation 70 pour être
15 recristallisé à la température de la première cristallisation.

- 20 La figure 9 représente une variante préférée du procédé à deux étages de cristallisation opérant avantageusement entre +5 et -7°C pour le premier et entre -7 et -25°C pour le second.
- 25 La charge de cristallisation (l'extrait distillé de l'adsorption) est introduite par la ligne 19 dans une première unité de cristallisation 70. On récupère par une ligne 81 des premières cristaux en suspension dans une première liqueur mère qui sont séparés dans au moins une centrifugeuse 82 ou au moins un filtre rotatif. La première liqueur mère recueillie par la ligne 83 est introduite au moins en partie dans une seconde unité 50 de cristallisation, une autre partie pouvant être recyclée vers la première unité de cristallisation 70. On recueille une seconde suspension de cristaux par une ligne 85 que l'on sépare dans au moins une centrifugeuse ou filtre rotatif 86. Une seconde liqueur mère est soutirée par une ligne 87 et recyclée au moins en partie
- 30 vers la zone d'adsorption 8 via les zones de traitement à la terre et de distillation, une autre partie pouvant être prélevée et recyclée vers la seconde unité de cristallisation par une ligne 87a raccordée à la ligne 87. Les premiers et seconds cristaux respectivement recueillis par des lignes 84 et 88 sont rassemblés et introduits dans au moins une colonne de lavage 110 type colonne NIRO où ils sont lavés par un solvant de lavage. On recueille des cristaux de paraxylène par une ligne 111 qui sont fondus complètement dans une zone de fusion 112 et on soutire un courant de paraxylène de
- 35

très haute pureté. Une partie du courant de paraxylène est prélevé par une ligne 114 et introduite comme solvant de lavage dans la colonne 110. La liqueur de lavage recueillie dans la colonne est recyclée au moins en partie vers la première unité de cristallisation.

5

Selon la figure 10, lorsque le solvant de lavage dans la colonne de lavage est le solvant de désorption (toluène) ou un autre solvant approprié comme le pentane, le courant de paraxylène fondu contenant une mineure partie de solvant peut être distillé dans une unité de distillation 117. Le paraxylène de très haute pureté est recueilli par une 10 ligne 118 tandis que la fraction légère comprenant le solvant de lavage est recyclée dans la colonne NIRO. Enfin, la liqueur de lavage soutirée par la ligne 15 et contenant du solvant est distillée dans une unité de distillation 120, le solvant est recyclé au moins en partie dans la colonne et la liqueur de lavage débarrassée de la majeure partie du solvant est recyclée au moins en partie vers la première unité de cristallisation par la ligne 121.

Il a été mentionné pour une figure donnée le recyclage de la liqueur mère provenant d'un étage A de cristallisation dans ledit étage A ou d'un étage B dans ledit étage B. Il est bien entendu que ces recyclages peuvent s'appliquer pour toutes les figures.

20

De même, il est connu qu'une suspension de cristaux provenant d'un étage de cristallisation peut être recyclée vers cet étage et ce recyclage peut s'appliquer aussi à toutes les figures (81a et 85a).

25

On a souvent utilisé dans la description le terme d'une zone de séparation. Bien entendu, il s'agit d'au moins une centrifugeuse ou d'au moins un filtre rotatif ou d'au moins une colonne de lavage à contre courant par un solvant.

30

La zone de séparation où s'effectue le lavage des cristaux peut comprendre au moins une centrifugeuse ou au moins un filtre rotatif. On a cependant remarqué qu'en utilisant, comme zone de séparation où s'effectue le lavage des cristaux au moins une colonne de lavage à contre courant, type NIRO par exemple et en particulier, avec une partie du paraxylène fondu très pur recueilli, en tant que solvant de lavage, on obtenait d'excellents résultats et on diminuait le coût des utilités.

35

Comme on l'a schématisé sur la figure 1, la liqueur mère provenant de l'unité de cristallisation 5b est recyclée vers l'unité d'adsorption 8. Dans le cas d'une cristallisation à deux étages ou à plusieurs étages, la liqueur mère provient de l'étage le plus froid de cristallisation après la séparation des cristaux de paraxylène (ligne 53, figure 5, ligne 87, figure 7 à 9). Les impuretés qui circulent dans la boucle du dispositif adsorption, cristallisation, isomérisation peuvent être des hydrocarbures oléfiniques, ainsi que des hydrocarbures paraffiniques et naphténiques ou autres composés oxygénés. Elles peuvent provenir notamment, aussi bien de la charge à traiter qui provient d'un réformage catalytique que de l'isomérisation. Ces impuretés circulent donc et peuvent se retrouver dans toutes les fractions et notamment dans l'extrait et donc dans la liqueur mère résultant de l'étape de cristallisation. Cette liqueur mère peut être introduite par une ligne 32 reliée à la ligne 3 et à la ligne 53 ou 87 dans au moins un réacteur 26 de traitement à la terre, avantageusement deux, disposé en amont et relié par une ligne 27 à l'unité d'adsorption 8. A cette ligne 32 peuvent être raccordées la ligne 1 contenant la charge à traiter et la ligne 2 contenant l'isomérat, les trois flux étant ainsi traités en mélange dans un réacteur unique 26.

Selon une autre variante, la charge 1 peut avoir été prétraitée dans un autre réacteur de traitement à la terre (non indiqué sur la figure). Il en est de même pour l'isomérat 20 2 qui peut aussi avoir été initialement prétraité après son passage dans l'unité de distillation 23.

Selon une variante préférée, la liqueur mère 3 peut être introduite directement dans la ligne 22 conduisant à l'unité de distillation 23 de l'isomérat, avant d'être traitée, en 25 mélange avec l'isomérat distillé, dans le réacteur 26 de traitement à la terre. Cette variante permet d'éliminer sensiblement tous les composés les plus volatils non seulement de l'isomérat mais de la liqueur mère.

Lorsque l'unité de distillation est réglée pour délivrer aussi, en fond, une fraction 30 supplémentaire contenant la majorité des composés lourds (hydrocarbures en C₉₊, aldéhydes, cétones), le traitement à la terre du mélange distillé comprenant l'isomérat et la liqueur mère s'en trouve substantiellement amélioré.

Une partie de la liqueur mère peut aussi être recyclée par une ligne 31 à l'effluent 27 35 du réacteur 26.

L'effluent du réacteur de traitement à la terre et éventuellement la liqueur mère de cristallisation 31 pouvant contenir encore des hydrocarbures lourds tels que des hydrocarbures à neuf atomes de carbone sont introduits par une ligne 27 dans une colonne à distiller 28 qui délivre, en fond de colonne (ligne 29), les impuretés indésirables et en tête un distillat correspondant à la coupe C₈ purifiée, que l'on introduit par la ligne 4 à l'unité d'adsorption 8. Une partie de la liqueur mère peut aussi être introduite dans la ligne 4 par une ligne 30.

Ces divers recyclages peuvent être combinés entre eux, lorsqu'il s'agit, par exemple, 10 de réutiliser des équipements existants pour la distillation 23, le traitement à la terre 26 ou la distillation 28 et lorsque l'un de ces équipements est déjà opéré à son débit maximum ou bien encore lorsque l'on cherche à faire baisser la teneur en une impureté dans la boucle sans chercher à l'éliminer totalement. En d'autres termes, la liqueur mère de l'unité de cristallisation (étage le plus froid), véhiculée par la ligne 3 15 peut être en partie recyclée vers l'unité d'adsorption 8 soit directement au moyen de la ligne 30, soit indirectement au moyen des lignes 31, 32 ou 33.

De manière à contenir la teneur en constituants de volatilité intermédiaire du toluène (solvant de desorption) à un niveau tolérable, par exemple inférieur à 5 %, on 20 effectue au moins une purge de toluène pollué par lesdits constituants au moyen d'une ligne 35 reliée soit à la ligne 17, soit à la ligne 14 soit à la ligne 11 collectant l'ensemble du solvant recyclé vers l'unité d'adsorption 8.

De plus, on peut effectuer une purge de la liqueur mère issue de la cristallisation si la 25 teneur en constituants de volatilité intermédiaire y est trop forte. Cette purge est réalisée au moyen de la ligne 34 raccordée à la ligne 3.

La purge de toluène peut être compensée par un appoint de toluène. Étant donné que les sources les plus importantes de coupe C₈ aromatique (ligne 1a) proviennent du 30 reformage catalytique, de la dismutation (disproportionnement) du toluène en benzène et xylène et de la transalkylation toluène - C₈ aromatique et que les effluents de ces unités dont il proviennent sont en partie généralement purifiés dans un train d'unités de distillation dont la colonne 28 peut faire partie, on peut utiliser au moins en partie comme source d'appoint de toluène, soit celui produit en tête (ligne 42) d'une colonne 35 de distillation 40 de toluène en avant du réacteur 26 contenant la terre soit celui qui résulte du by-pass par une ligne 1b d'une partie au moins de la charge (ligne 1) que

l'on mélange à l'effluent de fond de la colonne 40 soit celui qui est introduit dans la charge purifiée (ligne 1) par le déréglage de la colonne 40 qui permet de laisser passer dans la coupe C8 la proportion voulue de toluène.

REVENDICATIONS

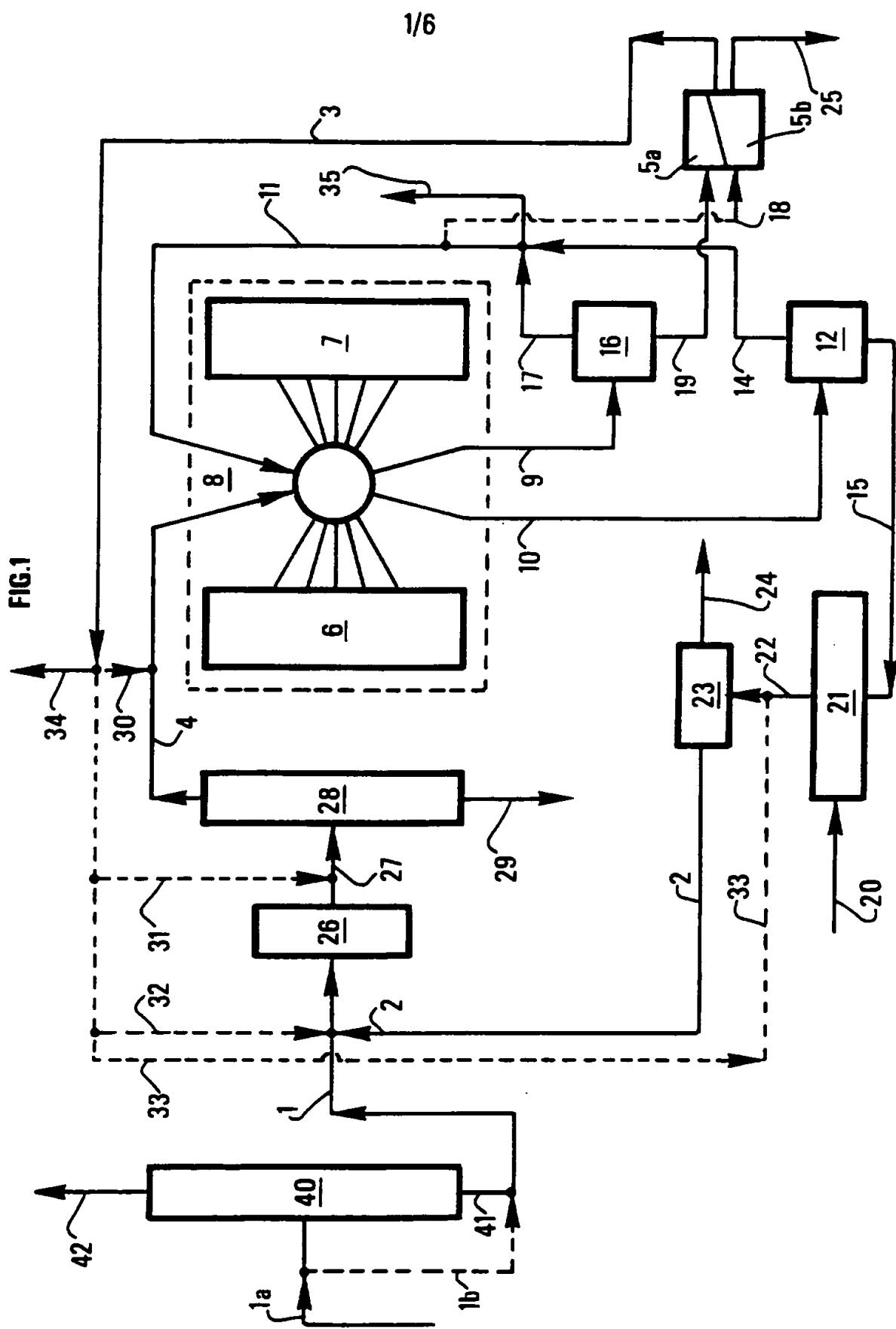
1. Procédé de production de paraxylène de très haute pureté à partir d'une charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques de 7 à 9 atomes de carbone dans lequel on fait circuler une partie au moins de la charge dans une zone d'enrichissement adaptée à enrichir une première fraction en paraxylène et on purifie au moins une partie de ladite première fraction dans une zone dite de purification par au moins une cristallisation à haute température dans au moins une zone de cristallisation, le procédé étant caractérisé en ce que l'on cristallise ladite première fraction enrichie en paraxylène dans une zone de purification comprenant au moins deux étages (50, 70) de cristallisation à haute température, et avantageusement entre +10 et -25°C.
5
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est au moins une zone de cristallisation à très basse température dans laquelle est introduite la charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone qui délivre, après une étape de séparation, un liquide que l'on isomérise dans une zone d'isomérisation et des cristaux que l'on fond qui sont une partie au moins de ladite première fraction.
10
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est une zone (8) d'adsorption sélective contenant un adsorbant zéolithique dans laquelle est introduite la charge contenant un mélange d'hydrocarbures aromatiques à 8 atomes de carbone, on réalise une adsorption sélective de la charge, en présence d'un solvant de désorption, on récupère ladite première fraction (9, 19) enrichie en paraxylène et une seconde fraction (10, 15) appauvrie en paraxylène, on isomérise ladite seconde fraction dans une zone (21) d'isomérisation contenant un catalyseur d'isomérisation dans des conditions adéquates pour produire un isomérat contenant du paraxylène et on recycle (2)
20 au moins en partie l'isomérat vers la zone d'adsorption.
25
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel une partie au moins de la liqueur mère résultant de l'étage le plus froid de la zone de purification est recyclée vers la zone (8) d'enrichissement.
30

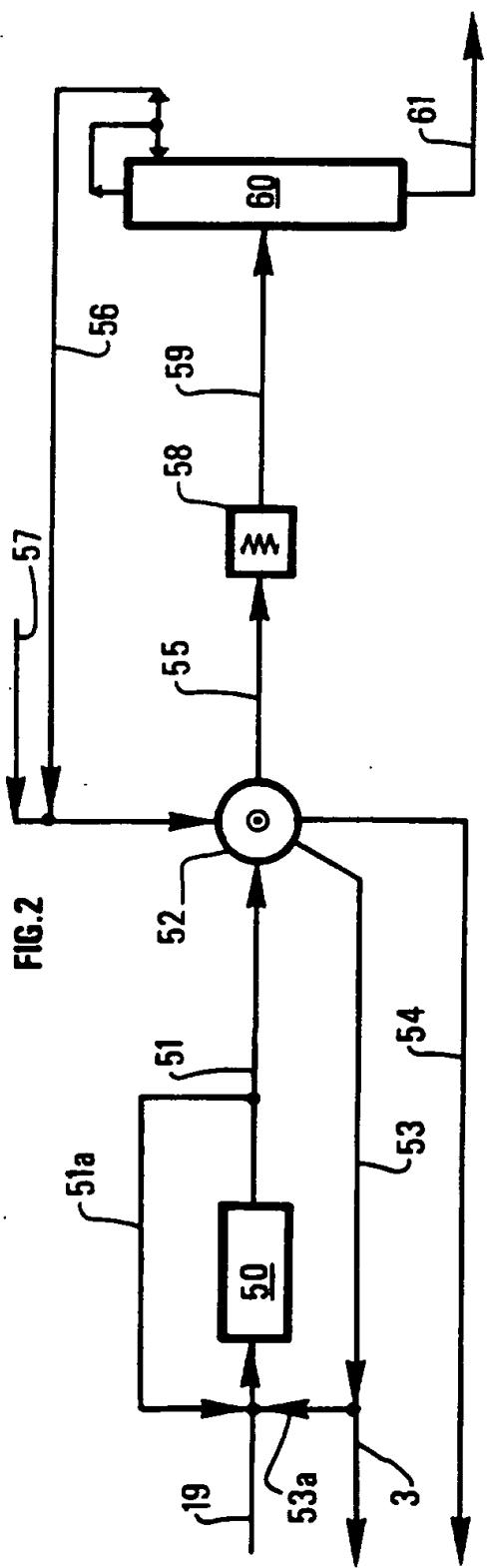
5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zone d'enrichissement en paraxylène est au moins une zone de dismutation de la charge consistant essentiellement en toluène produisant un effluent contenant du benzène et des xylènes et qu'on distille pour le débarrasser du benzène et du toluène n'ayant pas réagi.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la zone de purification comprend une première cristallisation réalisée à une température T1 et une seconde cristallisation à une température T2, supérieure à T1.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on effectue (figures 4 et 5) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène dans une première zone (50) de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension (51) de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (52) de séparation, on récupère une première liqueur mère (8), on fond (58) les premiers cristaux séparés et on les cristallise dans une deuxième zone (70) de cristallisation à une température T2 supérieure à T1, on récupère une suspension (71) de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (72) de séparation, on lave les seconds cristaux avec un solvant de lavage approprié dans la seconde zone de séparation, on récupère une liqueur de lavage, on recycle au moins en partie la seconde liqueur mère (73) et une partie au moins de la liqueur de lavage vers la première zone de cristallisation et éventuellement en partie vers la seconde zone de cristallisation et on fond (76) complètement les seconds cristaux de paraxylène de façon à obtenir un courant (77) liquide de paraxylène fondu.
20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la zone de purification comprend une première cristallisation réalisée à une température T1 et une seconde cristallisation à une température T2 inférieure à T1.
25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel on effectue (figures 6 et 7) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène dans une première zone (70) de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension (81) de premiers cristaux de paraxylène dans

une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on lave éventuellement les premiers cristaux avec un solvant de lavage dans la première zone de séparation, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone (50) de cristallisation à une température T2 inférieure à la température T1, on récupère une suspension (85) de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on lave les seconds cristaux avec le solvant de lavage approprié dans la seconde zone de séparation, on récupère une seconde liqueur mère (87), on mélange les premiers et les seconds cristaux de paraxylène, on les fond (89) complètement et on récupère un courant (90) de paraxylène fondu.

- 5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel on effectue (figure 8) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène et de cristaux éventuellement fondus recyclés provenant d'une seconde cristallisation ci-après, dans une première zone (70) de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension (81) de cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on lave lesdits cristaux dans ladite première zone, on les fond (100) et on récupère un courant de paraxylène fondu, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère (83) dans une seconde zone (50) de cristallisation à une température T2 inférieure à la température T1, on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on récupère une seconde liqueur mère (87), on fond (103) éventuellement les seconds cristaux et on recycle les cristaux éventuellement fondus vers la première zone de cristallisation pour les recristalliser avec la fraction enrichie en paraxylène à 20 25 30 la température T1.
- 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 103 107 111 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745

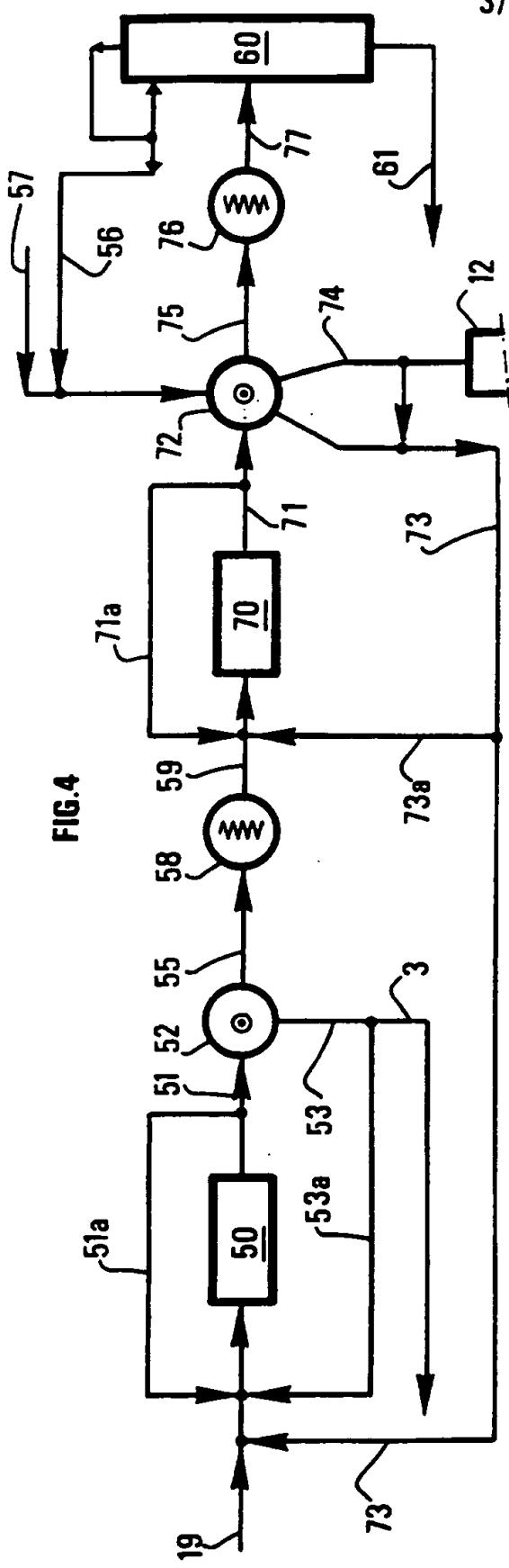
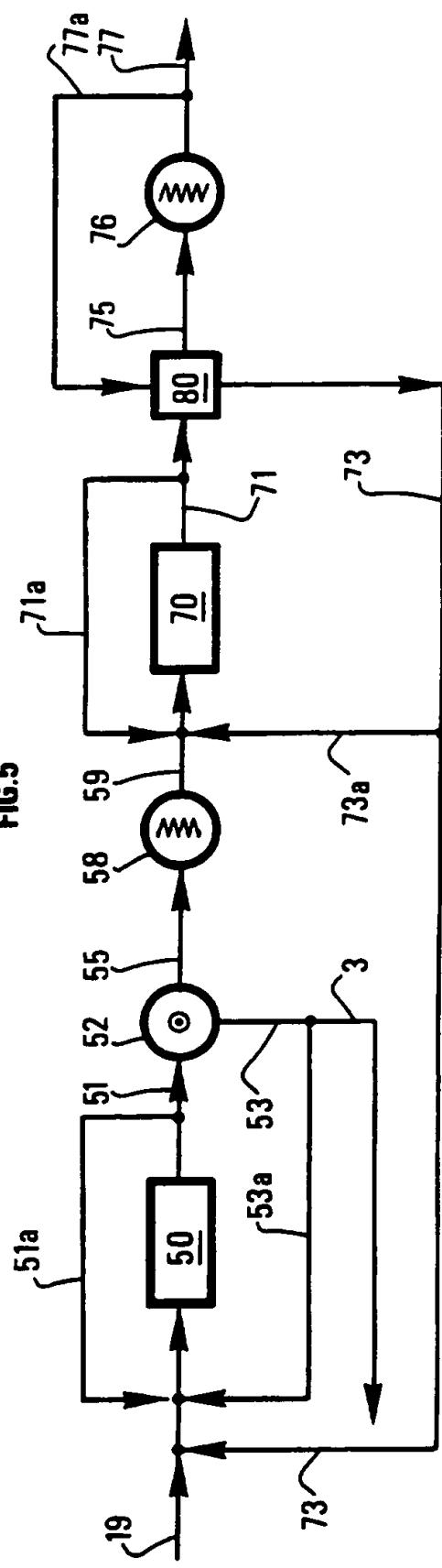
- liqueur mère, on sépare les cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on lave lesdits cristaux dans ladite première zone, on les fond (100) et on récupère un courant de paraxylène fondu, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère (83) dans une seconde zone (50) de cristallisation à une température T2 inférieure à la température T1, on récupère une suspension de seconds cristaux de paraxylène dans une seconde liqueur mère, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on récupère une seconde liqueur mère (87), on fond (103) partiellement les seconds cristaux et on recycle les cristaux en suspension vers la première zone de cristallisation pour les recristalliser avec la fraction enrichie en paraxylène à la température T1.
- 5
- 10
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, et 8, dans lequel on effectue (figure 9 et 10) une première cristallisation de la fraction enrichie en paraxylène dans une première zone de cristallisation à une température T1, on récupère une suspension de premiers cristaux de paraxylène dans une première liqueur mère, on sépare les premiers cristaux de la première liqueur mère dans une première zone (82) de séparation, on cristallise une partie au moins de la première liqueur mère dans une seconde zone (50) de cristallisation à une température T2 inférieure à T1, on sépare les seconds cristaux de la seconde liqueur mère dans une seconde zone (86) de séparation, on récupère la seconde liqueur mère, on récupère les premiers cristaux et les seconds cristaux et on les lave dans au moins une zone (110) de séparation et de lavage à contre courant avec un solvant de lavage approprié, on récupère d'une part une liqueur (115) de lavage qui est recyclée au moins en partie vers la première zone (70) de cristallisation, on récupère d'autre part des cristaux de paraxylène, on les fond complètement dans une zone de fusion (112) et on recueille un courant de paraxylène fondu.
- 15
- 20
- 25



**FIG.3**

51
53
54
55
58
59
59b
80
51a
53a
53b
19
3

3/6

**FIG.5**

4/6

FIG.7

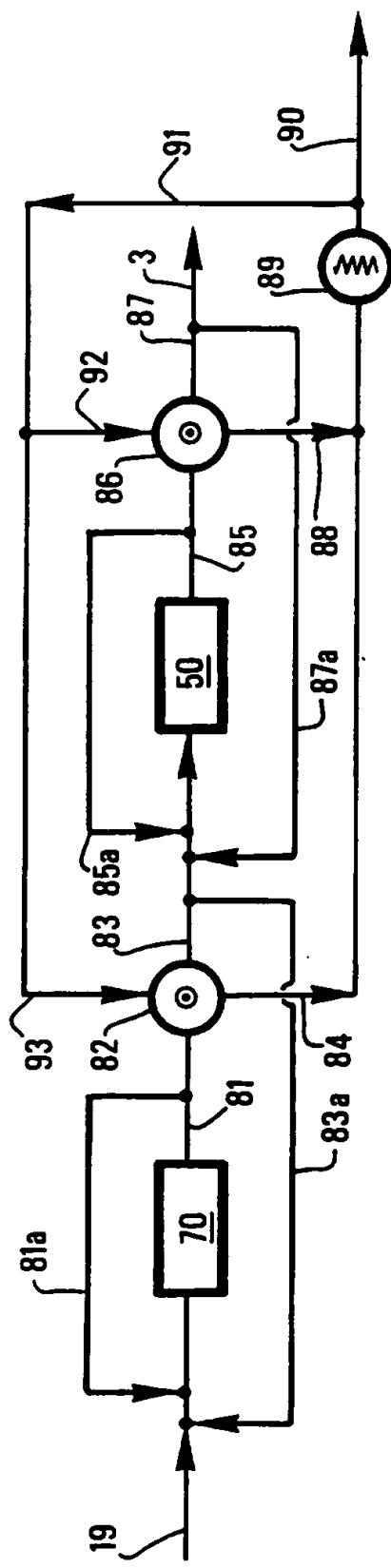
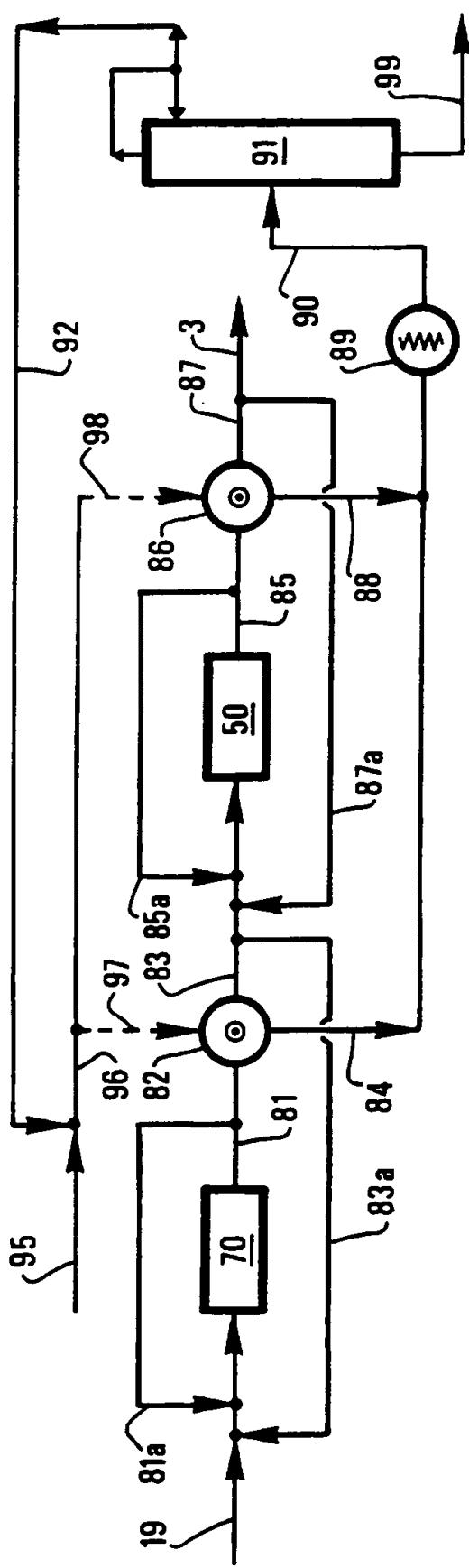
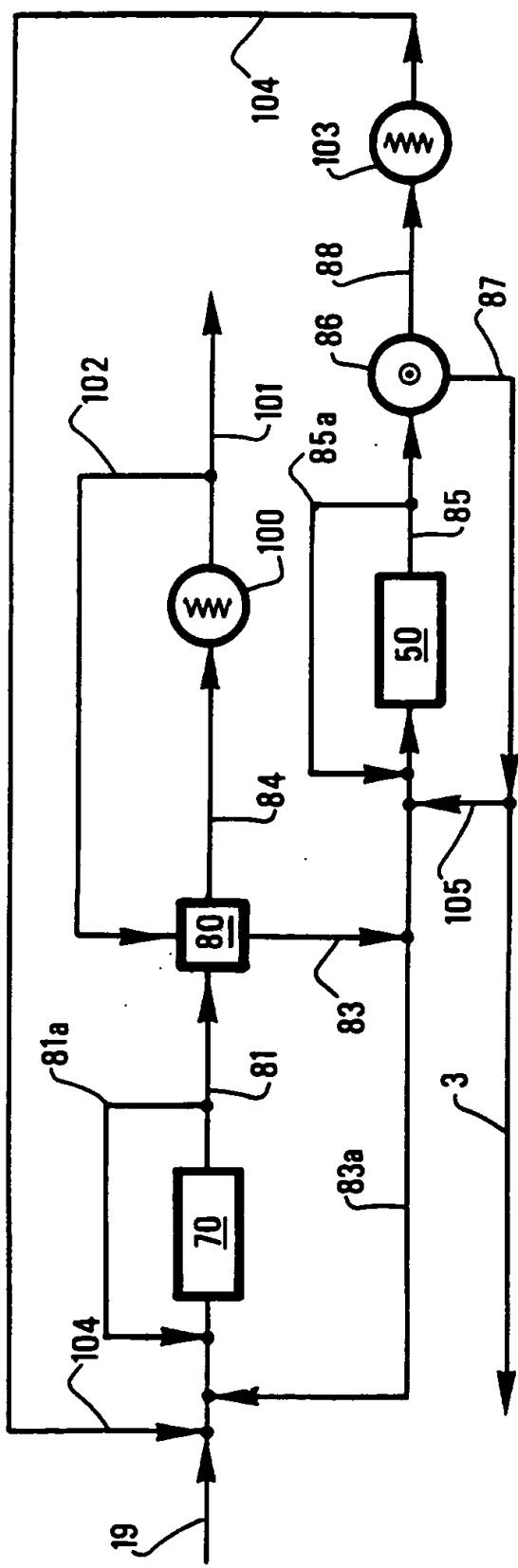


FIG.6



5/6

FIG. 8



6/6

FIG.9

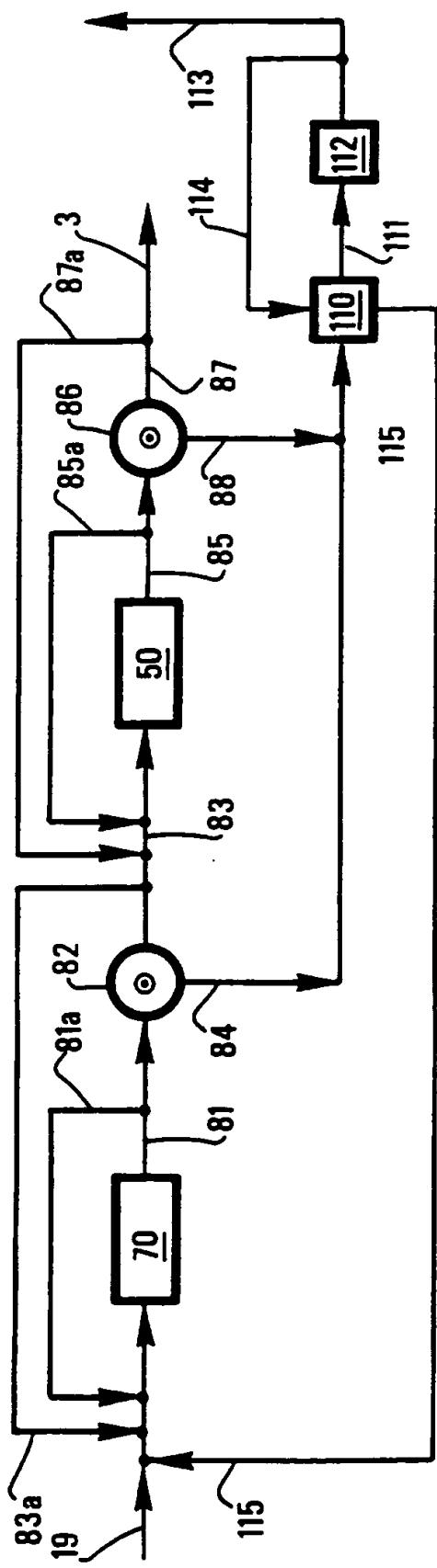
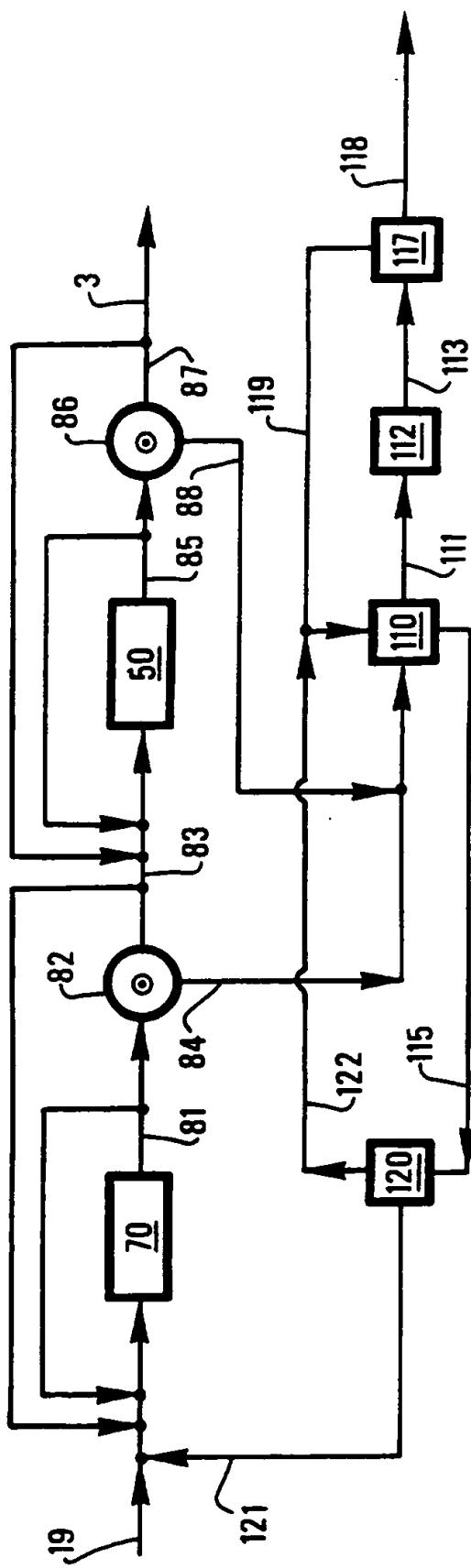


FIG.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/FR 95/01739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C15/08 C07C7/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 329 061 (SWIFT) 12 July 1994 cited in the application -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

18 March 1996

Date of mailing of the international search report

25.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern'l Application No

PCT/FR 95/01739

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5329061	12-07-94	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°
PCT/FR 95/01739

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07C15/08 C07C7/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vues
A	US,A,5 329 061 (SWIFT) 12 Juillet 1994 cité dans la demande -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constitutif la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 Mars 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25.03.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patenijslaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Geyt, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux ...mbers de familles de brevets

Dens Internationale No

PCT/FR 95/01739

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5329061	12-07-94	AUCUN	-----

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.